

УДК 544.22

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТА, ПОЛУЧЕННОГО В ДУГОВОМ  
РЕАКТОРЕ РАЗДЕЛЬНОГО ТИПА В СИСТЕМЕ МОЛИБДЕН-УГЛЕРОД-АЗОТ**П.Н. Кононенко, Ю.З. Васильева

Научный руководитель: к.т.н. А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [pnk6@tpu.ru](mailto:pnk6@tpu.ru)**PHASE COMPOSITION ANALYSIS OF PRODUCT SYNTHESIZED IN ARC REACTOR USING  
MOLYBDENUM-CARBON-NITROGEN SYSTEM**P.N. Kononenko, Yu.Z. Vassilyeva

Scientific Supervisor: Ph.D. A.Ya. Pak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: [pnk6@tpu.ru](mailto:pnk6@tpu.ru)

**Abstract.** *This paper presents the results of the synthesis in molybdenum-carbon-nitrogen system by the vacuum-free electric arc method. The resulting powder was analyzed by X-ray diffractometry, and the following phases of molybdenum carbide were identified:  $Mo_2C$  and  $Mo_{1,2}C_{0,8}$ . Optimum parameters for the material synthesis were selected in order to obtain the  $Mo_2C$  phase, which has the highest catalytic properties. According to the literature data, the resulting product can be used as a catalyst in the of hydrogen evolution reactions from water.*

**Введение.** На сегодняшний день существует множество способов получения ультрадисперсных порошковых материалов, применяемых в различных областях науки и техники: электрохимический метод [1], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [2], плазмохимический синтез [3] и т.д. В настоящей работе описан безвакуумный электродуговой метод, в котором продукт синтеза системы молибден-углерод-азот образуется в плазме постоянного тока при атмосферных условиях [4]. Достоинством данного метода является отказ от вакуумного оборудования и расхода инертных газов, поскольку создается защитная среда из CO и CO<sub>2</sub>, экранирующая зону реакции от окисления кислородом. Согласно литературным данным, полученный материал на основе карбида молибдена, находит применение в водородной энергетике, как катализатор в реакциях выделения водорода из воды, поскольку обладает относительно высокой каталитической активностью и низкой стоимостью в сравнении с металлами платиновой группы [5].

Целью данной работы является исследование фазового состава продукта, полученного безвакуумным электродуговым методом с использованием молибдена, углерода, азота, с помощью рентгеновской дифрактометрии. Согласно литературным данным, наибольший интерес представляет орторомбическая фаза карбида молибдена  $Mo_2C$  ввиду высоких каталитических характеристик [6]. В рассматриваемой работе, в отличие от представленных ранее нашей группой, нагрев исходного сырья проводился при косвенном подводе тепловой энергии, т.е. ток разрядного контура не протекал через смесь исходных реагентов. При этом изменялось расстояние между зоной горения разряда и исходной смесью.

**Экспериментальная часть.** Эксперименты проводились на авторском электродуговом реакторе, в котором к источнику постоянного тока подключались графитовые электроды, выполненные в виде стержней. Исходная смесь порошков молибдена, графита и меламина в соотношении  $\text{Mo}:\text{C}:\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6 = 2:1:1$  помещалась на дно графитового тигля, в полости которого поджигался дуговой разряд в течение  $\sim 10$  секунд при силе тока 200 А. Эксперименты отличались расстоянием от зоны иницирования разряда до места расположения исходных реагентов: 9, 14 и 19 мм. Полученный порошок был собран со стенок тигля, измельчен и проанализирован на рентгеновском дифрактометре марки Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$  излучение,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), точность определения положения дифракционных максимумов не хуже  $\pm 0,04^\circ$  в диапазоне  $25\text{--}45^\circ$ .

**Результаты.** В синтезированных образцах были выявлены следующие фазы карбида молибдена:  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ , а также исходные фазы кубического молибдена и графита. Качественный рентгенофазовый анализ проводился по базе структурных данных PDF4+, количественный рентгенофазовый анализ с использованием программы «PowderCell 2.4». Результаты рентгеноструктурного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Данные структурно-фазового анализа

Фаза	Эксперимент	H, мм	Содержание, об. %	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	Параметры решетки, $\text{\AA}$	
						эксперимент	по данным PDF4+
$\text{Mo}_2\text{C}$	1	9	6,9	8,75	6,709	$a = 4,835$ $b = 6,114$ $c = 5,113$	$a = 4,757$ $b = 6,016$ $c = 5,212$  (ICDD № 04-016-3695)
	2	14	14,3	24,65	1,786	$a = 4,741$ $b = 6,003$ $c = 5,192$	
	3	19	13,5	44,52	2,036	$a = 4,731$ $b = 5,975$ $c = 5,171$	
$\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$	1	9	24,0	18,22	3,773	$a = 2,998$ $c = 14,674$	$a = 3,016$ $c = 14,64$  (ICDD № 04-006-2272)
	2	14	46,2	19,26	4,693	$a = 2,999$ $c = 14,685$	
	3	19	44,9	32,78	5,795	$a = 2,997$ $c = 14,598$	
Mo	1	9	1,1	15,12	2,328	$a = 3,137$	$a = 3,149$  (ICDD № 01-077-8340)
	2	14	5,4	21,65	1,705	$a = 3,137$	
	3	19	14,1	44,78	0,731	$a = 3,128$	
gC	1	9	64,8	9,07	6,932	$a = 2,463$ $c = 6,820$	$a = 2,469$ $c = 6,866$  (ICDD № 04-015-2407)
	2	14	34,1	8,92	6,982	$a = 2,461$ $c = 6,849$	
	3	19	27,5	8,90	6,936	$a = 2,447$ $c = 6,805$	

Как можно заметить из таблицы 1, размер областей когерентного рассеивания (ОКР) кристаллических фаз составляет менее 100 нм, что косвенно может говорить о нанодисперсности данного продукта. Незначительные отличия параметров решётки идентифицированных фаз от эталонных значений могут быть связаны с неравновесностью и особенностями процесса электродугового синтеза и

кристаллизации, которые могли привести к искажениям решетки. Также свой вклад может вносить инструментальная погрешность рентгеновского дифрактометра. Стоит отметить, что оценка количественного содержания фаз в продукте, полученная в программе «PowderCell 2.4», является приближенной ввиду погрешностей расчета. Тем не менее, можно проследить явную зависимость: при увеличении расстояния от зоны инициирования разряда до места расположения исходных реагентов с 9 до 19 мм наблюдается увеличение содержания доли исходного молибдена за счет снижения температуры плазменного воздействия. При минимальном расстоянии в 9 мм заметна максимальная доля графита в продукте, что скорее всего связано с попаданием излишек углерода из-за электрической эрозии графитовых электродов; с увеличением расстояния его доля снижается. Исходя из этого, оптимальным расстоянием следует считать  $H = 14$  мм, т.к. количество искомой орторомбической фазы карбида молибдена выше, чем при других расстояниях.

**Заключение.** Таким образом, в данной работе приведены результаты синтеза материалов системы молибден-углерод-азот безвакуумным электродуговым методом. По данным рентгеновской дифрактометрии установлены следующие фазы карбида молибдена:  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ , а также исходные фазы кубического молибдена и графита. Подобраны оптимальные параметры синтеза с целью получения нанодисперсного материала, который согласно литературным данным может быть применен в качестве электрокатализатора.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90088.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tesakova, M.V., Parfenyuk, V.I. Effect of the anode material on the composition and dimensional characteristics of the nano-sized copper-bearing powders produced by the electrochemical method // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2010. – Vol. 46(5). – P. 400–405.
2. Vasilevich, A.V., Baklanova, O.N., Lavrenov, A.V. Molybdenum Carbides: Synthesis and Application in Catalysis // Solid Fuel Chemistry. – 2020. – Vol. 54(6). – P. 354–361.
3. Ponomarev, D.V., Remnev, G.E., Sazonov, R.V., Kholodnaya, G.E. Pulse Plasma-Chemical Synthesis of Ultradispersed Powders of Titanium and Silicon Oxide // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2013. – Vol. 41(10). – P. 2908–2912.
4. Vassilyeva, Y.Z., Butenko, D.S., Li, S., Han, W., Pak, A.Y. Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 254. – P. 123509.
5. Wei, H., Xi, Q., Chen, X., Guo, D., Ding, F., Yang, Z., Wang, S., Li, J., Huang, S. Molybdenum Carbide Nanoparticles Coated into the Graphene Wrapping N-Doped Porous Carbon Microspheres for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Both in Acidic and Alkaline Media // Advances Science. – 2018. – Vol. 5. – P. 170073.
6. Tang, Ch., Sun, Ao., Xu, Yu., Wu, Zh., Wang, D. High specific surface area  $\text{Mo}_2\text{C}$  nanoparticles as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 296. – P. 18–22.